

# c.n.r. istituto di ricerca sulle acque

# Metodi analitici

# per le acque

## notiziario

ISSN: 0392-1425

Anno 8 - N. 1

Gennaio-Marzo 1988

- Speciazione dell'arsenico mediante assorbimento atomico con la tecnica degli idruri (M. Pettine, A. Liberatori e D. Mastroianni)
- Indice generale del manuale sui «Metodi analitici per le acque»
- Indice generale del manuale sui «Metodi di analisi per acque di mare»
  
- *Arsenic speciation by hydride generation atomic absorption spectrometry (M. Pettine, A. Liberatori and D. Mastroianni)*
- «Metodi Analitici per le Acque» (Handbook for Water Analysis). General Index.
- «Metodi di analisi per acque di mare» (Handbook for Seawater Analysis). General Index.

LEGGERE REDAZIONE

Il Notiziario è un'opera di divulgazione scientifica e tecnica, edita dall'Istituto di Ricerca sulle Acque del C.N.R. e ha lo scopo di diffondere le notizie più recenti e importanti della ricerca e delle applicazioni in campo analitico. I contenuti sono a carattere generale e di interesse per i ricercatori e per i tecnici del settore.

Il Notiziario è edito in fascicoli semestrali, con un numero di 2 fascicoli all'anno. I fascicoli sono numerati in ordine cronologico e sono disponibili presso l'Istituto di Ricerca sulle Acque del C.N.R. in Via Reno, 1 - 00198 Roma.

Il Notiziario è distribuito gratuitamente ai soci dell'Istituto di Ricerca sulle Acque del C.N.R. e ai ricercatori e tecnici del settore. Per informazioni e per richiedere il Notiziario, rivolgersi all'Istituto di Ricerca sulle Acque del C.N.R. in Via Reno, 1 - 00198 Roma.

Notiziario di informazioni scientifico-tecniche dell'Istituto di Ricerca sulle Acque del C.N.R.  
Direzione e Redazione: Istituto di Ricerca sulle Acque. Via Reno, 1 - 00198 Roma - Tel. 06/841451 - Telex IRSAI 614588  
Comitato di Redazione: Luigi Campanella, Tullio La Noce, Alfredo Liberatori  
Segreteria di Redazione: Mario Barboni - Grafico: Piero Fusco

La riproduzione è autorizzata a condizione che venga citata la fonte:  
C.N.R. - ISTITUTO DI RICERCA SULLE ACQUE - ROMA

ISSN: 0381-4221

Gennaio-Marzo 1988

Anno 8 - N. 1

*Con questo Notiziario trimestrale l'Istituto di Ricerca sulle Acque del CNR intende dare un contributo alla divulgazione ed al trasferimento dei risultati di studi relativi all'ammodernamento ed aggiornamento dei metodi ufficiali di analisi degli inquinanti nelle acque, con riferimento allo sviluppo di nuove tecniche analitiche, alla determinazione di nuovi indici, alla definizione ed ai rimedi per nuove interferenze. In tal senso il Notiziario si rivolge ai laboratori di analisi e controllo pubblici e privati ed ai centri di ricerca specializzati nel settore dell'analisi delle acque ai quali intende fornire un utile strumento di lavoro. Le metodologie che vengono proposte per la determinazione di inquinanti non potranno, in ogni caso, essere considerati ufficiali finché non verranno recepite nel Manuale IRSA «Metodi Analitici per le acque».*

#### NORME REDAZIONALI

1. Il Notiziario accoglie lavori originali, contributi e comunicazioni a carattere sperimentale e applicativo, reviews e informazioni su attività relative alle metodologie applicate all'analisi delle acque. Inoltre pubblica rubriche speciali dedicate a particolari argomenti di carattere ambientale ivi incluse normative nazionali e comunitarie. I lavori vengono sottoposti per l'approvazione al Comitato di Redazione che provvederà a comunicare agli autori il proprio parere in merito.
2. I testi dei lavori debbono pervenire in originale, dattiloscritti con interlinea due e debbono essere corredati da: 1) il titolo del lavoro; 2) i nomi completi degli Autori e dei rispettivi enti di appartenenza; 3) un breve riassunto (non più di 10 righe) in italiano e in inglese.
3. Il materiale illustrativo deve essere di ottima qualità e consistere in originali disegnati con inchiostro di china su carta non millimetrata, oppure copie eliografiche o fotografiche, oppure fotografie in bianco e nero, possibilmente su carta opaca. Figure (Fig.) e tabelle (Tab.) debbono avere la relativa didascalia, essere numerate progressivamente con numeri arabi e richiamate nel testo. È preferibile non appesantire le figure con scritte esplicative, che trovano migliore collocazione nella didascalia a piè pagina con numerazione di richiamo nella figura.
4. La Bibliografia sarà riportata alla fine del testo e dovrà essere ordinata alfabeticamente indicando, nel seguente ordine, il cognome e le iniziali del nome di tutti gli Autori, l'anno di pubblicazione, possibilmente il titolo dell'articolo, il titolo del periodico, il numero del volume, la prima e l'ultima pagina del lavoro.  
La Bibliografia dovrà essere citata nel testo indicando il cognome degli Autori e l'anno di pubblicazione di ciascun lavoro.  
Per l'abbreviazione dei titoli dei periodici si prega di attenersi alle norme internazionali oppure si consiglia di citarli per esteso.

## SPECIAZIONE DELL'ARSENICO MEDIANTE ASSORBIMENTO ATOMICO CON LA TECNICA DEGLI IDRURI

M. Pettine, A. Liberatori e D. Mastroianni

Istituto di Ricerca sulle Acque, C.N.R., Via Reno, 1 - Roma

### Riassunto

In queste note vengono discusse le procedure sperimentali per la determinazione dell'arsenico nei suoi stati principali di ossidazione (+3 e +5) tramite la tecnica spettrofotometrica di assorbimento atomico mediante generazione di idruri.

### Summary

The experimental procedures to determine arsenic in its main oxidation states (+3 and +5) by hydride generation atomic absorption spectrophotometry are discussed.

### INTRODUZIONE

L'applicazione di metodiche analitiche riportate in letteratura deve sempre essere accompagnata da una riflessione critica, soprattutto quando i diversi dettagli operativi non vengono specificati, come del resto generalmente accade. Nel presente articolo vengono discussi i risultati delle esperienze maturate nell'applicazione della tecnica degli idruri all'analisi dei diversi stati di ossidazione dell'arsenico.

Questo metallo può essere presente nelle acque in due principali stati di ossidazione, +3 e +5, cui corrispondono comportamenti diversi. È in particolare molto più solubile e mobile (Deuel and Swoboda 1972) così come del resto molto più tossico (Penrose 1974) nella forma trivalente rispetto alla pentavalente.

La determinazione di  $As_T$  e la differenziazione tra  $As(III)$  e  $As(V)$  non richiedono particolari procedure di stabilizzazione dei campioni se l'analisi viene fatta in tempi brevi; è però raccomandata l'acidificazione a pH 2 e la refrigerazione a 0°C quando i campioni debbono essere conservati per lunghi periodi prima dell'analisi (Cheam and Agemian, 1980; Aggett and Kriegman, 1987).

È noto dalla letteratura (Aggett and Aspell, 1976; Andreae, 1977; Thompson et al., 1978; Hinners, 1980; Howard and Arbab-Zavar, 1981; Narsito and Agterdenbos, 1987) che, sfruttando la tecnica degli idruri, è possibile differenziare  $As(III)$  da  $As(V)$ , in quanto ai differenti stati di ossidazione corrispondono differenti comportamenti cinetici nella reazione di riduzione provocata dall'aggiunta del sodioboridruro.

Più in particolare  $As(III)$  può essere determinato avendo cura di aggiungere al campione una quantità opportuna di un sale tampone (sono stati indicati allo scopo soluzioni 0,5 M in citrato o acetato di sodio) in modo da mantenere il pH intorno a 5 durante il processo di ossido-riduzione che determina lo svi-

luppo di arsina. In queste condizioni di pH la riduzione di forme pentavalenti di As risulta cinematicamente sfavorita. Per una loro riduzione è necessario operare in condizioni molto più acide ( $> 1 \text{ M HCl}$ ).

In tali condizioni, però, anche As(III) verrà ridotto e quindi la risposta che si otterrà sarà riferita in termini di assorbanza all'arsenico totale. Tradurre tale risposta in termini di concentrazione presuppone, non essendo noto il rapporto  $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ , il riferimento al solo  $\text{As}^{3+}$  o al solo  $\text{As}^{5+}$  e ciò sarà valido solo se il metallo nei due stati di ossidazione mostrerà una uguale sensibilità nel procedimento di analisi mediante idruri.

Ciò in genere non è vero, in quanto il passaggio  $\text{As(V)} \rightarrow \text{As(III)}$ , pur in condizioni molto acide, è sempre più lento della riduzione da As(III) ad arsina.

In Fig. 1 sono ad esempio riportate le rette di calibrazione di As(III) e di As(V) ottenute in una soluzione di HCl 4M con l'aggiunta di 5 ml di una soluzione di sodioboroidruro al 3% ad aliquote di 10 ml della soluzione acida.

In tali condizioni la determinazione corretta della concentrazione di  $\text{As}_T$  e quindi di As(V), ottenibile per differenza con As(III), non sarà possibile.

Per procedere correttamente occorre individuare, come già detto, condizioni operative che consentano uguali sensibilità di As(III) e As(V) e, quindi, il ricorso indifferentemente all'uno o all'altro degli stati di ossidazione di As.

La sperimentazione condotta in tal senso, sulla base delle informazioni disponibili in letteratura, ha permesso di accertare che, perché ciò sia possibile, è necessario aggiungere al campione acidificato una concentrazione opportuna di un riducente come KI e attendere almeno 15' prima della successiva determinazione con la tecnica degli idruri.

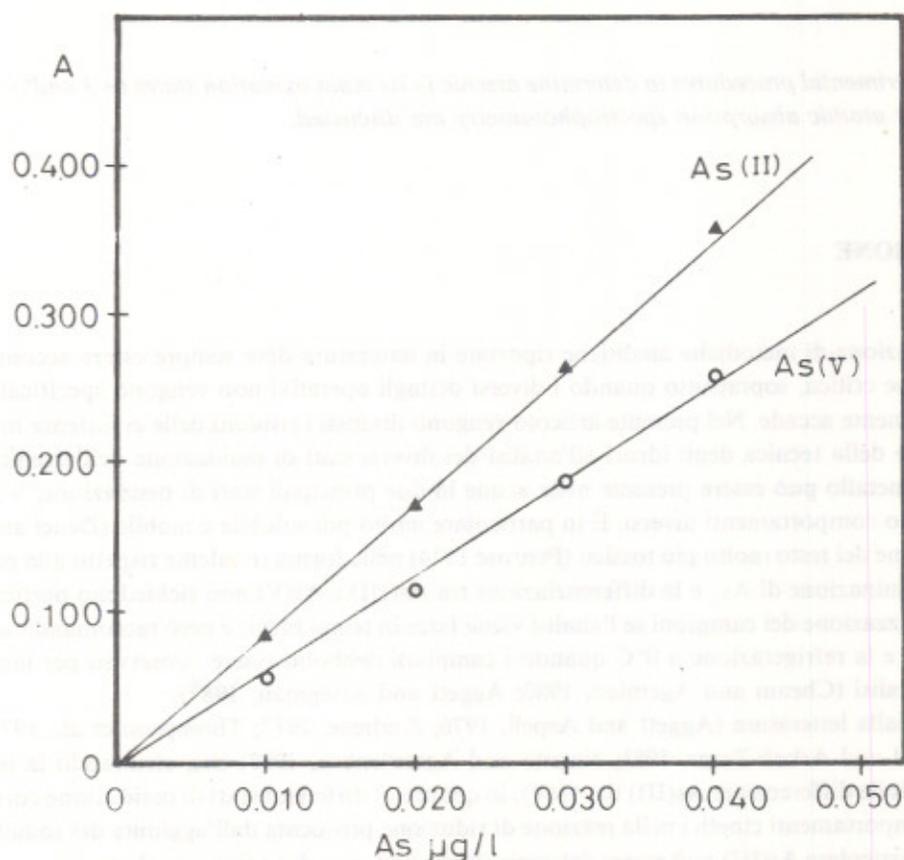


Fig. 1 - Rette di calibrazione di As(III) e As(V) in HCl 4 M

L'aggiunta del KI produce, infatti, un aumento della sensibilità della risposta di As(V) che è tanto più marcato quanto maggiore sarà l'attesa tra dosaggio del KI e sviluppo degli idruri (Fig. 2). Attese di almeno 15' fanno sì che i valori di assorbanza siano uguali, entro gli errori di misura, a quelli che aliquote della soluzione HCl 4 M, addizionate di concentrazioni crescenti di As(III) danno in presenza della stessa concentrazione di KI (Fig. 2).

Risulta, quindi, possibile, effettuando una preriduzione con KI, analizzare in HCl 4 M l'arsenico totale utilizzando indifferentemente As(III) o As(V) come riferimento. Noto As(III), determinato su un'altra aliquota dello stesso campione, tamponata a pH 5, sarà possibile per differenza calcolare As(V).

In alternativa alla procedura sopra esposta è possibile calcolare la concentrazione di As(V) sottoponendo all'analisi lo stesso campione utilizzato per determinare As(III). In questo caso non sarà necessario il ricorso al KI. Dopo la determinazione di As(III) e, quindi, la sua eliminazione come idruro, lo stesso campione viene acidificato per aggiunta di HCl concentrato in modo da avere una normalità di acido di circa 3 e, di nuovo, sottoposto ad un nuovo ciclo di analisi per As(V). Utilizzando standard di As(III) e di As(V) preparati uno successivamente all'altro, in modo analogo a come trattato il campione, sarà possibile determinare la distribuzione di arsenico tra i due stadi di ossidazione.

Le due diverse procedure sono state applicate all'analisi di due campioni sintetici contenenti rispettivamente  $1 \mu\text{g/l As(V)} + 3 \mu\text{g/l As(III)}$  il primo (A) e  $3 \mu\text{g/l As(V)} + 1 \mu\text{g/l As(III)}$  il secondo (B).

I risultati riportati in Tab. 1 mostrano che entrambe le procedure consentono buone determinazioni, permettendo di ottenere i valori teorici entro gli errori di misura.

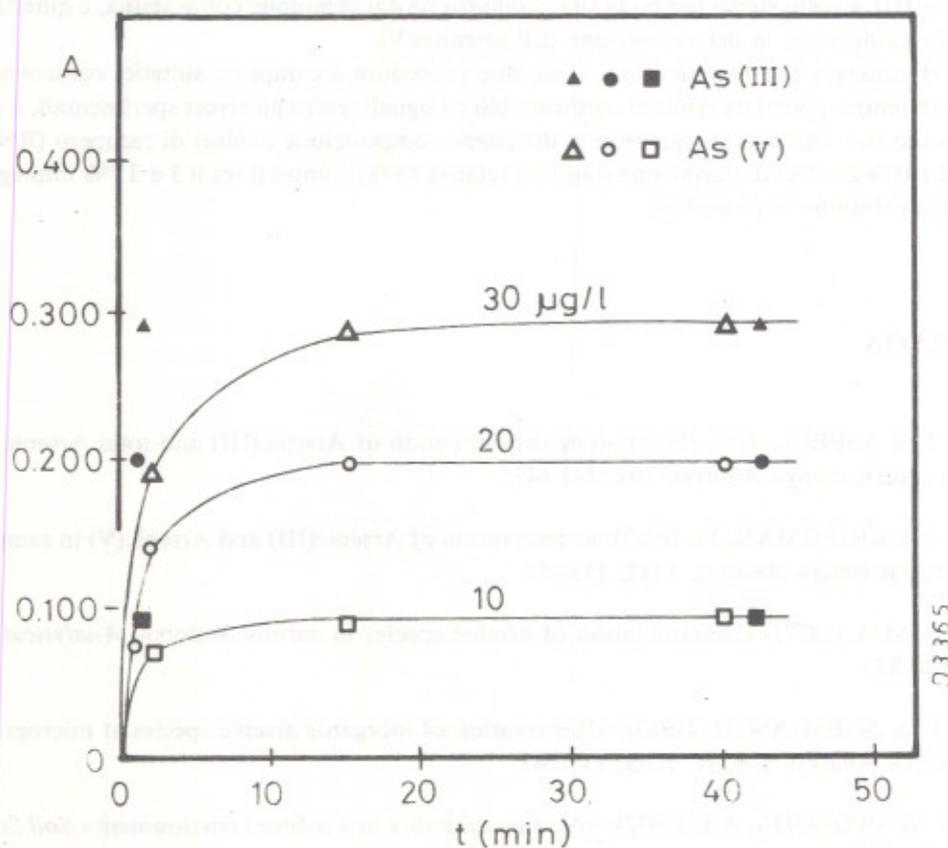


Fig. 2 - Misure dell'assorbance di soluzioni contenenti As(III) e As(V) a concentrazione variabile in funzione del tempo di reazione con ioduro di potassio.

Tab. 1 - Confronto dei risultati sperimentali ottenuti per la determinazione di As(III) e As(V) mediante le due procedure descritte

CAMPIONE	Determinazione di As(III) e As(V). Per differenza è ricavato As(V)			Determinazione successiva sulla stessa aliquota di As(III) e As(V)		
	( $\mu\text{g/L}$ )	S(%)	R(%)	( $\mu\text{g/L}$ )	(S/%)	R(%)
A 1 $\mu\text{g/l}$ As(V) 3 $\mu\text{g/l}$ As(III)	0,97	5	97	1,05	3	105
	3,10	10	103	3,10	3	103
B 3 $\mu\text{g/l}$ As(V) 1 $\mu\text{g/l}$ As(III)	3,15	20	105	2,90	3	97
	1,05	5	105	0,95	5	95

## CONCLUSIONI

Sulla base delle informazioni disponibili vengono ottimizzate le condizioni sperimentali per la determinazione dell'arsenico nei due principali stati di ossidazione, suggerendo due procedure alternative.

La prima è basata sulla determinazione dell'arsenico(III) e successivamente dell'arsenico totale dopo riduzione dell'arsenico(V) ad arsenico-(III) con ioduro di potassio; la seconda prevede la determinazione dell'arsenico(III), e nello stesso tempo la sua eliminazione dal campione come arsina, e quindi, sullo stesso campione acidificato, la determinazione dell'arsenico(V).

Viene dimostrato che l'applicazione delle due procedure a campioni sintetici contenenti As(III) e As(V) in differenti rapporti dà risultati confrontabili ed uguali, entro gli errori sperimentali, a quelli teorici. Infatti sono stati ottenuti su campioni a differente composizione i valori di recupero (R%) compresi tra il 95 e il 105% e valori di deviazione standard relativa (S%) compresi tra il 3 e il 7% impiegando indifferentemente entrambe le procedure.

## BIBLIOGRAFIA

- AGGETT, J. & ASPELL, A.C. (1976): «The determination of Arsenic(III) and total Arsenic by atomic-absorption spectroscopy» *Analyst*, **101**, 341-347.
- AGGETT, J. & KRIEGMAN, M. (1987): «Preservation of Arsenic(III) and Arsenic(V) in samples of sediment interstitial water» *Analyst*, **112**, 153-157.
- ANDREAE, M.O. (1977): «Determination of arsenic species in natural Waters», *Analytical Chemistry*, **49**, N. 6, 820-823.
- CHEAM, V. & AGEMIAN, H. (1980): «Preservation of inorganic arsenic species at microgram levels in water samples» *Analyst*, **1 S**, N. 1253, 737-743.
- DENL, L.E. & SWOBODA, A.B. (1972): «Arsenic solubility in a reduced environment» *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **36**, 276-278.
- HIMERS, T.A. (1980): «Arsenic speciation: limitations with direct hydride analysis» *Analyst*, **105**, 751-755.

HOWARD, A.G. & ARBAB-ZAVAR, M.H. (1981): «Determination of «Inorganic» Arsenic(III) and Arsenic(V), «Methylarsenic» and «Dimethylarsenic» species by selective hydride evolution atomic absorption spectroscopy», **106**, 213-220.

NARSITO & AGTERDENBOS, J. (1987): «A study of arsenic(III) and arsenic(V) reduction and or arsine decomposition in hydride-generation atomic absorption spectrometry» *Analitica chimica Acta* **197**, 315-321.

PENROSE, W.R. (1974): «Arsenic in the marine and aquatic environment, analysis, occurrence and significance» *CBC Critical Reviews in Environmental Control* **4** (4), 465-482.

THOMPSON, R.; PAHLAVANPOUR, B.; WALTON, S.J. & KIRKBRIGHT, G.F. (1978): «Simultaneous determination of trace concentrations of arsenic, antimony, bismuth, selenium and tellurium in aqueous solution by introduction of the gaseous hydrides into an inductively coupled plasma source for emission spectrometry» *Analyst*, **103**, 705-713.

## INDICE GENERALE DEL MANUALE SUI "METODI ANALITICI PER LE ACQUE" (\*)

Codice	Metodo	Anno di pubbl. su volume	Anno di pubbl. su scheda
Sezione A - (Parte generale)			
• A-001	Strutture, attrezzature e reattivi di laboratorio	1984	—
• A-002	Lineamenti di tecniche analitiche	1983	—
• A-003	Metodi di campionamento	1977	—
• A-004	Elaborazione dei risultati	1983	—
Sezione B - (Determinazione di parametri fisici e chimico fisici)			
B-001	pH	1972	1981
B-002	Temperatura	1972	1979
B-003	Colore	1972	1980
B-004	Materiali sedimentabili	—	1979
B-005	Materiali in sospensione	—	1979
B-006	Conducibilità	1972	
B-007	Salinità	—	
B-008	Odore	1972	
B-009	Torbidità	1972	
Sezione C - (Determinazione di metalli e di specie metalliche)			
C-001	Alluminio	1972	1981
C-002	Argento	1972	
C-003	Arsenico	1972	1983
C-004	Bario	1972	1980
C-005	Berillio	1972	
C-006	Boro	1972	1982
C-007	Cadmio	1972	1986
C-008	Calcio	1972	1986
C-009	Cromo (VI)	1972	1982
C-010	Cromo (III)	1972	1982
C-011	Ferro	1972	1980
C-012	Litio	1972	1986
C-013	Magnesio	1972	1986
C-014	Manganese	1972	1980
C-015	Mercurio	1972	1986
C-016	Molibdeno	—	
C-017	Nichel	1972	1980
C-018	Piombo	1972	1979-1984
C-019	Potassio	1972	1986
C-020	Rame	1972	1980
C-021	Selenio	1972	1986
C-022	Sodio	1972	1986
C-023	Stagno	1972	1981
C-024	Zinco	1972	1980
C-025	Cromo totale	1972	1982

(segue)

(\*) I metodi analitici sono in vendita presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche - Ufficio Pubblicazioni - Servizio Vendite, Piazzale Aldo Moro, 7 - 00185 Roma (Tel. 4993255). La spedizione viene effettuata con pagamento contro assegno.

(•) I metodi indicati sono pubblicati in volume.

## Segue: Indice generale sui «Metodi Analitici per le Acque»

Codice	Metodo	Anno di pubbl. su volume	Anno di pubbl. su scheda
Sezione D - (Determinazione di sostanze e parametri inorganici non metallici)			
D-001	Acidità e basicità	1972	
D-002	Azoto ammoniacale	1972	1981-1983
D-003	Azoto nitroso	1972	1981
D-004	Azoto nitrico	1972	1986
D-005	Biossido di carbonio	1972	
D-006	Solfuri	1972	1984
D-007	Cianuri	1972	1980
D-008	Cloro	1972	
D-009	Cloruri	1972	1979
D-010	Fluoruri	1972	1983
D-011	Fosforo	1972	1981
D-012	Ossigeno disciolto	1972	
D-013	Silice	1972	
D-014	Solfati	1972	1979
D-015	Solfiti	1972	1983
Sezione E - (Determinazione di sostanze e parametri organici)			
E-001	Azoto albuminoideo	1972	
E-002	Azoto organico	1972	
E-003	Sostanze oleose totali	1972	1984
E-004	Oli minerali	—	1984
E-005	Grassi e oli animali e vegetali	—	1984
E-006	Carbonio organico	1972	
E-007	Richiesta chimica di ossigeno (COD)	1972	1981
E-008	Richiesta biochimica di ossigeno (BOD)	1972	1982
• E-009	Pesticidi clorurati	1978	—
• E-010	Pesticidi fosforati	1982	—
• E-011	Policlorodifenili	1981	—
• E-012	Policloroterfenili	1981	—
E-013	Tensioattivi non ionici	1972	1979
E-014	Fenoli	1972	1979
E-015	Aldeidi	—	1978
E-016	Solventi aromatici	—	1984
E-017	Tensioattivi anionici	1972	1983
E-018	Solventi organici clorurati	—	1978
Sezione F - (Determinazione di parametri biologici e microbiologici)			
F-001	Saggio di tossicità	1972	
F-002	Coliformi totali	1972	
F-003	Coliformi fecali	1972	
F-004	Streptococchi fecali	1972	

(•) I metodi indicati sono pubblicati in volume.

## INDICE GENERALE DEL MANUALE SUI «METODI DI ANALISI PER ACQUE DI MARE» (\*)

Codice	Metodo	Anno di pubblicazione
—	<b>Indicazioni generali</b>	
—	Fattori di conversione e di calcolo	
—	Campionamento	
<b>100</b>	<b>Caratteristiche chimico- fisiche</b>	
110	Trasparenza	1984
120	Temperatura	
130	Colore	
140	Salinità	1983
150	Materiale in sospensione	1984
160	pH	
170	Ossigeno disciolto	
<b>200</b>	<b>Specie metalliche</b>	
210	Alluminio	
215	Argento	
220	Arsenico	
225	Cadmio	1983
230.3	Cromo	1984
235	Ferro	1983
240	Manganese	
245	Mercurio	
250	Nichel	1983
255	Piombo	1983
260	Rame	1983
265	Selenio	1983
270	Zinco	
<b>300</b>	<b>Specie inorganiche non metalliche</b>	
310	Azoto ammoniacale	1984
315	Azoto nitroso	
320	Azoto nitrico	
325	Azoto totale	
330	Fosforo ortofosfato solubile	1982
340	Fosforo totale	1982
350	Silice	1983
<b>400</b>	<b>Composti organici</b>	
410	Fenoli	
420	Oli minerali	1984
430	Tensioattivi anionici	
440	Composti organo-alogenati	
440.1	Pesticidi clorurati	1986
<b>500</b>	<b>Saggi biologici e microbiologici</b>	
510	Coliformi totali	1983
520	Coliformi fecali	1983
530	Streptococchi fecali	1983
540	Salmonelle	1984
550	Enterovirus	
<b>600</b>	<b>Prove di tossicità</b>	
610	Saggio di ittiotossicità	

(\*) I metodi sono pubblicati a scheda e sono in vendita, con il relativo raccoglitore, presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche - Ufficio Pubblicazioni - Servizio Vendite, Piazzale Aldo Moro, 7 - 00185 Roma (Tel. 4993.255). La spedizione viene effettuata con pagamento contro assegno.